

Verfahren zur Herstellung neuer, niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Rückstandsoelen

Patent number: DE1816828
Publication date: 1969-07-31
Inventor: GRANT MOONEY DOUGLAS; JOHAN VAN DEN BERG GODRIED
Applicant: SHELL INT RESEARCH
Classification:
- international: C10G
- european: C10G49/00H; C10G67/04F
Application number: DE19681816828 19681224
Priority number(s): NL19670017666 19671227

Also published as:



NL6717666 (A)
GB1210120 (A)
FR1597013 (A)

Abstract not available for DE1816828

Abstract of correspondent: **GB1210120**

1,210,120. Hydrocracking. SHELL INTER- NATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V. 24 Dec., 1968 [27 Dec., 1967], No. 61239/68. Heading C5E. A process for making lower boiling hydro- carbons from residual oils comprises contacting the residual with a deasphalting solvent, subjecting the deasphalted oil to hydrogenative cracking and the asphaltic compounds to partial combustion with an O₂-containing gas to obtain H₂ which provides some at least of the H₂ for the cracking step and optionally for an earlier refining step for the deasphalted oil. If oil boiling higher than gasoline is obtained from the cracking, it may be passed to the partial combustion step, acting, e.g. as diluent for asphaltenes from the deasphalting step. What- ever use the H₂ is put to, it should be first purified, and any soot thus obtained may be pellitized with oil and returned to the partial combustion step, to which steam and/or CO₂ may be delivered.

51

Int. Cl.: C 1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 23 b, 1/04

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1816 828

Aktenzeichen: P 18 16 828.0

Anmeldetag: 24. Dezember 1968

Offenlegungstag: 31. Juli 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 27. Dezember 1967

33

Land: Niederlande

31

Aktenzeichen: 6717666

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Rückstandsölen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Shell Internationale Research Maatschappij N. V., Den Haag

Vertreter: Jung, Dipl.-Chem. Dr. phil. Elisabeth;
Vossius, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Volker;
Coldewey, Dipl.-Ing. Gerhard W.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: van den Berg, Godfried Johan; Mooney, Douglas Grant; Den Haag

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1816828

ORIGINAL INSPECTED

7. 69 909 831/1197

11/90

P 6372

24. Dezember 1968

J/k

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

Den Haag, Niederlande

" Verfahren zur Herstellung niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Rückstandsölen "

Priorität : 27. Dezember 1967, Niederlande
Anmelde-Nr. : 67 17 666

Es ist an sich bekannt, niedriger siedende Substanzen, beispielsweise für die Herstellung von Flüssiggas geeignete, unter Normalbedingungen gasförmige Kohlenwasserstoffe, sowie Benzin oder Gasöl aus Rückstandsölen herzustellen, indem man diese Öle entasphaltiert und das entasphaltierte Öl als Ganzes oder zum Teil einer hydrierenden Spaltung unterwirft.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens wesentlich verbessern lässt, wenn man die abgetrennten asphaltischen Verbindungen in spezieller Weise ausnutzt, indem man nämlich diese Verbindungen mindestens zum Teil als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Wasserstoff durch Teilverbrennung einsetzt.

909831/1197

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Rückstandsölen ist dadurch gekennzeichnet, dass das Rückstandsöl in an sich bekannter Weise durch Behandeln mit einem Lösungsmittel in asphaltische Verbindungen und ein entasphaltiertes Öl aufgetrennt wird, dass das entasphaltierte Öl hydrierend gespalten und die asphaltischen Verbindungen mit einem sauerstoffhaltigen Gas einer Teilverbrennung unterworfen werden.

Bei den erfindungsgemäss als Ausgangsmaterial eingesetzten Rückstandsölen kann es sich um durch direkte Destillation erhaltene Rückstände oder um Rückstände aus Kohlenwasserstoffumwandlungsverfahren handeln. Im ersteren Fall können die Rückstandsöle durch ein- oder mehrstufige Destillation aus einem Rohöl als Rückstand erhalten worden sein, wobei auch Vakuumdestillation in Betracht kommt (sogenannte lange oder kurze Rückstände). Wenn es sich um Rückstände aus Kohlenwasserstoffumwandlungsverfahren handelt, so kommen dafür Rückstände der verschiedensten Verfahren in Betracht, beispielsweise aus Verfahren zum sogenannten Viskositätsbrechen, aus Spaltverfahren oder thermischen Reformierungsverfahren. Das erfindungsgemäss als Ausgangsmaterial eingesetzte Rückstandsöl kann sogar selbst durch Entasphaltieren (ein- oder mehrstufig) eines durch direkte Destillation oder durch Umwandlungsverfahren erhaltenen Rückstandes erhalten worden sein, wobei sich für die Entasphaltierung beispielsweise Propan eignet.

Der für die hydrierende Spaltung eingesetzte Wasserstoff kann in beliebiger Weise erhalten worden sein, beispielsweise aus

909831/1197

einem katalytischen Reformierungsverfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich auf besonders wirtschaftliche Weise durchführen, wenn man für die hydrierende Spaltung den Wasserstoff verwendet, welcher bei der Teilverbrennung der abgeschiedenen asphaltischen Verbindungen erhalten wird, und der gewünschtenfalls durch Wasserstoff aus einer anderen Quelle ergänzt werden kann, wobei es sich im letzteren Fall wiederum um Wasserstoff handeln kann, der durch katalytische Reformierung und/oder beispielsweise Teilverbrennung anderer Substanzen als asphaltische Verbindungen entstanden sein kann.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch noch andere Substanzen anfallen, welche sich mindestens teilweise sehr gut als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Wasserstoff eignen. Es handelt sich dabei um Kohlenwasserstofföle mit höherem Siedepunkt als Benzin, welche bei der hydrierenden Spaltung erhalten werden. Derartige Öle, insbesondere Öle mit einem höheren Siedepunkt als Gasöl, lassen sich öfters nur schwierig weiterverwenden, beispielsweise als Mischkomponente für Heizöle oder als Rücklaufstrom für eine hydrierende Spaltung, weil sich derartige Substanzen infolge ihrer hohen Feuerfestigkeit insbesondere für den zuletzt genannten Zweck nur schlecht eignen. Ein derartiges Öl ist jedoch ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Herstellung von Wasserstoff durch Teilverbrennung, welche entweder gesondert oder zusammen mit den abgetrennten asphaltischen Verbindungen durchgeführt werden kann. Der aus einem solchen Öl erhaltene Wasserstoff kann gewünschtenfalls für die hydrierende Spaltung eingesetzt werden, wobei - falls es erfor-

909831/1197

derlich ist - auch noch auf andere Weise erhaltener Wasserstoff zugesetzt werden kann.

Es ist selbstverständlich möglich, nicht die gesamte Menge des entasphaltierten Öls für die hydrierende Spaltung einzusetzen, sondern eine Teilmenge desselben kann auch auf andere Weise verwertet werden. Ausserdem kann auch eine Teilmenge oder die Gesamtmenge des bei der Teilverbrennung erhaltenen Wasserstoffes, sei es durch Teilverbrennung der asphaltischen Verbindungen und/oder des bei der hydrierenden Spaltung erhaltenen höher siedenden Öles, für irgend einen beliebigen Zweck weiterverwendet werden, beispielsweise für die Herstellung von Stadtgas und/oder Synthesegas. Es wurde bereits vorstehend darauf hingewiesen, dass der durch Teilverbrennung erhaltene Wasserstoff mit Vorteil für die hydrierende Spaltung des entasphaltierten Öls oder einer Teilmenge desselben und ebenfalls für die hydrierende Behandlung, beispielsweise eine hydrierende Raffinierung und/oder Spaltung irgendwelcher anderer Substanzen, Verwendung finden kann, insbesondere für die Behandlung beliebiger Destillate und/oder entasphaltierter Substanzen, die zusätzlich bei der Herstellung des als Ausgangsmaterial eingesetzten Rückstandsöles anfallen.

Der durch Teilverbrennung erhaltene Wasserstoff kann auch sehr zweckmässig für die hydrierende Raffinierung des entasphaltierten Öls oder einer Teilmenge desselben verwendet werden, wobei dieses Öl entweder anschliessend hydrierend gespalten oder auf andere Weise weiterverwendet wird.

Da der bei der Teilverbrennung entstehende Gasstrom neben Wasser-

909831/1197

stoff auch andere Verbindungen enthält, wie Russ, Kohlenmonoxyd, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxysulfid und Sauerstoff, welche mindestens zum Teil nicht in die Anlage für die hydrierende Spaltung oder für die hydrierende Raffinierung gelangen sollen, da sie die dort verwendeten Katalysatoren beeinträchtigen, müssen derartige schädliche Verbindungen mindestens zum grösseren Teil von demjenigen Anteil des Wasserstoffes entfernt werden, welcher anschliessend in einer entsprechenden Verfahrensstufe eingesetzt werden soll. Die Entfernung der störenden Substanzen kann in an sich bekannter Weise erfolgen, indem man beispielsweise den Produktstrom mit Wasser und/oder Öl zwecks Entfernung des Russes wäscht, wobei der Russ anschliessend gewünschtenfalls aus dem Waschmedium wiedergewonnen werden kann, beispielsweise durch Pelletbildung mit einem Kohlenwasserstofföl, und dann als Heizstoff verbrannt und/oder in die Anlage für die Teiloxydation zurückgeführt wird. Nach der Waschbehandlung kann das in Gas enthaltene Kohlenmonoxyd mindestens teilweise katalytisch in Kohlendioxyd und/oder Methan umgewandelt werden, während Kohlenoxysulfid in Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff überführt wird und sich aus Sauerstoff Wasser bildet. Diese Verbindungen lassen sich dann mindestens teilweise leicht aus dem Gasstrom entfernen, beispielsweise durch Behandlung mit einer Flüssigkeit, welche eine oder mehrere Alkanolamine enthält, worauf man gewünschtenfalls anschliessend eine Trocknung durchführt. Auf diese Weise lässt sich als Endprodukt ein Gas erhalten, welches praktisch aus reinem Wasserstoff besteht. Ein durch eine solche Reinigungsbehandlung abgetrennter Schwefelwasserstoff kann ge-

909031/1197

wünschtenfalls in an sich bekannter Weise zu Schwefel aufgearbeitet werden.

Für die Entasphaltierungsbehandlung kann ein beliebiges Lösungsmittel verwendet werden. Falls das betreffende Rückstandsöl selbst bereits durch eine Lösungsmittelentasphaltierung erhalten worden ist, wird im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens zweckmässig ein davon unterschiedliches Lösungsmittel verwendet. Bevorzugt sind als Lösungsmittel niedriger siedende paraffinische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Paraffine mit 3 und mehr Kohlenstoffatomen sowie deren Gemische. Auch solche Paraffine enthaltende Kohlenwasserstoff-Fractionen können verwendet werden. Sie können ferner einen oder mehrere Alkohole enthalten (vgl. britische Patentschrift Nr. 1 026 376). Besonders geeignet sind im Rahmen der Erfindung niedrig siedende Paraffine mit 4 und mehr Kohlenstoffatomen, wie Heptan, Hexan und insbesondere Pentan, weil es auf diese Weise möglich ist, das zu entasphaltierende Öl in Asphaltene aufzuspalten, welche praktisch ölfrei sind, während andererseits ein entasphaltiertes Öl in hoher Ausbeute anfällt, wodurch der Anlage für die hydrierende Spaltung eine grössere Menge an Beschickung zugeführt werden kann und sich daher auch die Ausbeute steigert. Insbesondere bei dieser Ausführungsform der Erfindung ist es von Vorteil, ein in dieser Verfahrensstufe erhaltenes höher siedendes Öl einer Teilverbrennung zu unterwerfen, wodurch die an sich beschränkte Menge an Wasserstoff, welche sich nur aus den Asphaltenen durch Teilverbrennung herstellen lässt, ergänzt werden kann. Eine solche Massnahme ist selbstverständlich von besonderem Vorteil, falls

909831/1197

in der hydrierenden Spaltung derjenige Wasserstoff verwendet werden soll, welcher bei der Teilverbrennung der abgetrennten asphaltischen Verbindungen entsteht. Obwohl es möglich ist, das höher siedende Kohlenwasserstofföl getrennt zu verbrennen, ist es im allgemeinen zweckmässig, seine Verbrennung zusammen mit derjenigen der asphaltischen Verbindungen durchzuführen. Ein weiterer Vorteil dieser Massnahme ist darin zu sehen, dass die asphaltischen Verbindungen bei der Entasphaltierungsbehandlung häufig in Form eines Materials anfallen, welches verdünnt werden muss, damit es sich besser transportieren lässt und geeigneter für die anschliessende Teilverbrennung ist. Falls es sich bei den asphaltischen Verbindungen um Asphaltene handelt, so fallen diese mehr oder weniger in Form eines trockenen Pulvers an. Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens besteht daher darin, niedrig siedende Paraffine mit 4 und mehr Kohlenstoffatomen, insbesondere Pentan, als Lösungsmittel für die Entasphaltierung zu verwenden und als dann erforderliches Verdünnungsmittel das bei der hydrierenden Spaltung anfallende höher siedende Öl einzusetzen. In diesem Fall werden praktisch alle nichtasphaltischen Verbindungen des als Ausgangsöl eingesetzten Rückstandsöls, die sich sehr gut als Beschickung für die hydrierende Spaltung eignen, aus dem Rückstandsöl entfernt und können daher auch tatsächlich der hydrierenden Spaltung unterworfen werden. Die Asphaltene, welche dagegen in einem zu trockenen Zustand anfallen, als dass sie direkt für eine Teilverbrennung geeignet wären, werden mit einem hydrierend gespaltenen Material verdünnt, welches selbst

909831/1197

ziemlich ungeeignet ist, um nochmals einer hydrierenden Spaltung unterworfen oder in anderer Weise aufgearbeitet zu werden. Mit anderen Worten werden alle Komponenten des Rückstandöls, welche im Prinzip für eine hydrierende Spaltung geeignet sind, auch tatsächlich gespalten, und sie werden in der Beschickung für die Teilverbrennung durch ein Verdünnungsmittel ersetzt, welches für eine solche hydrierende Spaltung weniger geeignet ist. Diese Massnahmen führen insgesamt zu einer erhöhten Wirksamkeit und Ausbeute des Verfahrens, insbesondere, wenn der bei der Teilverbrennung gebildete Wasserstoff zusätzlich für die hydrierende Spaltung eingesetzt wird.

Die Verfahrensstufen der Entasphaltierung der hydrierenden Spaltung, der Teilverbrennung und der wahlweise durchgeführten hydrierenden Raffinierung werden bei dem erfindungsgemässen Verfahren in an sich bekannter Weise durchgeführt. Die Entasphaltierung kann gewünschtenfalls derart erfolgen, dass neben dem in die hydrierende Spaltanlage einspeisenden entasphaltierten Öl und neben den in die Teilverbrennungsanlage einspeisenden asphaltischen Verbindungen noch eine oder mehrere weitere Produktfraktionen erhalten werden, beispielsweise Harze - vergleiche britische Patentanmeldung Nr. 5 688/66 und niederländische Patentanmeldung Nr. 6 710 953.

Bei der Entasphaltierungsbehandlung können Hydrocyclone eingesetzt werden, insbesondere wenn diese mittels niedrig siedenden Paraffinen mit 4 und mehr Kohlenstoffatomen durchgeführt wird, weil auf diese Weise praktisch ölfreie Asphaltene erhalten wer-

909831/1197

den (vgl. britische Patentschriften Nr. 935 725 und 994 289). Für die hydrierende Spaltung kann zweckmässig ein Katalysator mitverwendet werden, wie er in den britischen Patentschriften Nr. 992 820 und 1 059 692 beschrieben ist, und gewünschtenfalls kann diese Spaltung ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Die Teilverbrennung wird vorteilhaft in der Weise durchgeführt, wie sie in den britischen Patentschriften 780 120 und 851 542 beschrieben ist. Die Teilverbrennung kann unter Zusatz von Luft oder mit Sauerstoff angereicherter Luft erfolgen, doch wird besonders vorteilhaft praktisch reiner Sauerstoff verwendet, da auf diese Weise die Anwesenheit von grösseren Stickstoffmengen in dem erhaltenen Produktstrom vermieden wird. Stickstoff ist nämlich als Komponente in einem Gas, welches für die hydrierende Spaltung oder für Raffinierungsbehandlungen weiterverwendet werden soll, weniger geeignet. Für die Teilverbrennung können auch Hilfsstoffe zugesetzt werden, wie Dampf und/oder Kohlendioxyd.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird anhand des in der Figur dargestellten Fliesschemas näher erläutert.

Das als Ausgangsmaterial eingesetzte Rückstandsöl gelangt über Leitung 1 in die Entasphaltierungsanlage 2, wo es in beliebiger Weise mit einem Entasphaltierungslösungsmittel in Berührung gebracht wird. Die gegebenenfalls in Mischung mit etwas Lösungsmittel anfallenden asphaltischen Verbindungen werden über Leitung 3 abgezogen, und das gegebenenfalls mit etwas Lösungsmittel vermischte entasphaltierte Öl wird über Leitung 4 abgezogen.

909831/1197

BAD ORIGINAL

Andere Fraktionen können gleichfalls gewonnen werden, sind aber nicht dargestellt. Ein Teil der asphaltischen Verbindungen kann über Leitung 5 aus dem Behandlungssystem abgezogen und in beliebiger Weise weiterverwendet werden, beispielsweise als Komponente für asphaltisches Bitumen. Der restliche Anteil der asphaltischen Verbindungen wird, gegebenenfalls nach Zusatz eines über Leitungen 6 und/oder 7 zugesetzten Verdünnungsmittels, über Leitung 8 zu der Anlage 9 für die Teilverbrennung geleitet.

In dieser Anlage werden die asphaltischen Verbindungen vorzugsweise mittels Sauerstoff, aber wahlweise auch mittels eines sauerstoffhaltigen Gases, welche über Leitung 10 eingespeist werden, und wahlweise in Anwesenheit von Dampf und/oder Kohlendioxyd (nicht dargestellt) umgewandelt. Der Produktstrom aus der Anlage für die Teilverbrennung wird über Leitung 11 abgezogen und der darin enthaltene Russ wird in der Anlage 12, beispielsweise durch eine Wäsche mit Wasser und/oder Öl, daraus entfernt, worauf gewünschtenfalls eine Pelletisierung des Russes durchgeführt wird (nicht dargestellt). Mindestens ein Teil des über Leitung 13 abgezogenen Russes wird gewünschtenfalls über Leitung 14 wieder in die Anlage für die Teilverbrennung zurückgeführt, gegebenenfalls unter Beimischung einer anderen Substanz, beispielsweise einer Menge des Wasch- und/oder Pelletisierungsmediums. Ein Teil des Russes kann auch über Leitung 15 aus dem Behandlungssystem entfernt und in anderer Weise weiterverwendet werden, beispielsweise als Brennstoff oder für die Gewinnung wertvoller Metalle, wie Nickel und/oder Vanadium, welche in dem als Ausgangsmaterial eingesetzten Rückstandsöl enthalten sein.

909831/1197

BAD ORIGINAL

LANGIERE 104

können.

Der praktisch von Russ befreite gasförmige Produktstrom der Teilverbrennungsanlage gelangt über Leitung 16 in eine Reinigungsanlage 17. Ein Teil des Gasstromes kann auch über Leitung 18 für einen beliebigen anderen Verwendungszweck aus dem Behandlungssystem abgezogen werden, beispielsweise für die Verwendung als Brenngas oder für die Herstellung von Stadtgas, nachdem vorher durch eine nicht dargestellte Reinigungsbehandlung beispielsweise Schwefelwasserstoff daraus entfernt worden ist. In der Reinigungsanlage 17 werden praktisch alle anderen Komponenten ausser Wasserstoff aus dem Gasstrom entfernt. Für diesen Zweck können beliebige Verfahrensfolgen angewendet werden, beispielsweise eine katalytische Umwandlung von Kohlenmonoxyd in Kohlendioxyd, die Entfernung von Kohlenoxysulfid (katalytisch oder auf andere Weise), die Entfernung von Sauerstoff und/oder Stickstoff sowie die Entfernung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff durch Waschen mit beispielsweise einem Alkanolamin und/oder die Entfernung von Wasser. Der so gereinigte Wasserstoff wird über Leitung 19 abgezogen. Ein Teil des Wasserstoffes oder die Gesamtmenge kann auch für beliebige andere Anwendungszwecke über Leitungen 20 und 21 entnommen werden, beispielsweise für eine hydrierende Behandlung, wie eine hydrierende Spaltung und/oder eine hydrierende Raffinierung eines anderen Kohlenwasserstoffstromes, welcher ein Destillat oder ein entasphaltiertes Material sein kann, welches bei der Herstellung des als Ausgangsmaterial eingesetzten Rückstandsöles anfällt. Eine Teil- oder Gesamtmenge des gereinigten Wasserstoffes aus

909831/1197

Leitung 19 und/oder ein aus einer beliebigen anderen Quelle stammender, über Leitung 22 zugeführter Wasserstoff, beispielsweise ein bei der katalytischen Reformierung anfallender Wasserstoff, gelangt über Leitung 23 in die Anlage 24 für die hydrierende Spaltung. In dieser Anlage wird der Wasserstoff mindestens teilweise für die hydrierende Spaltung des entasphaltierten Öls verwendet, welches über Leitungen 4, 25 und 26 zugeleitet wird, wobei ein geeigneter Katalysator eingesetzt wird und die hydrierende Spaltung in ein oder mehreren Stufen erfolgt. Es kann zweckmässig sein, das über Leitung 25 zugeführte entasphaltierte Öl einer Vorbehandlung zu unterwerfen, bevor es über Leitung 26 in die Spaltanlage gelangt. Bei einer solchen Vorbehandlung kann es sich um eine hydrierende Raffinierung handeln, insbesondere zwecks Entfernung von Stickstoffverbindungen, welche auf viele Katalysatoren schädlich wirken. Für diesen Zweck kann das Öl über Leitung 27 in eine Anlage 28 für die hydrierende Raffinierung eingespeist werden, wo es mit einem Hydrierungskatalysator und vorzugsweise mindestens einem Teil desjenigen Wasserstoffes behandelt wird, der in der Teilverbrennungsanlage 9 erzeugt und über Leitungen 20 und 29 zugeführt wird. Das vorbehandelte Öl wird dann über Leitung 30 abgesogen. Ein Teil desselben kann über Leitung 31 aus dem Behandlungssystem entfernt werden. Die bei der Raffinierung erhaltenen gasförmigen Produkte und/oder überschüssiger Wasserstoff werden über Leitung 32 abgesogen und gelangen dann über eine nicht gezeigte geeignete Raffinierungs- und/oder Trennanlage gewünschtenfalls wieder in die Anlagen 28 und/oder 24

909831/1197

zurück.

Aus der Anlage 24 für die hydrierende Spaltung wird ein Produktstrom über Leitung 33 abgezogen, der zum Teil auch über Leitung 34 aus dem Behandlungssystem entnommen werden kann. Die Gesamtmenge oder eine Teilmenge dieses Produktstromes wird in eine Trennanlage 35 eingespeist, welche eine geeignete Anzahl von Trennvorrichtungen enthält, beispielsweise Türme für eine Flash-Destillation, Fraktionierkolonnen und dergleichen. Aus dieser Trennanlage wird über Leitung 36 ein wasserstoffhaltiges Gas entnommen, welches gereinigt und gewünschtenfalls in die Anlagen 24 und/oder 28 zurückgeführt werden kann (nicht dargestellt). Aus der Trennanlage 35 werden ausserdem ein oder mehrere weitere Produktfraktionen abgezogen, beispielsweise niedere Kohlenwasserstoffe, welche sich zur Herstellung von Flüssiggas eignen und welche in nicht dargestellter Weise auch in die Entasphaltierungsanlage 2 als Lösungsmittel zurückgeführt werden können. Ferner können als weitere Produkte beispielsweise Benzin, Kerosin, Gasöl oder entsprechende Fraktionen abgezogen werden, was von der Art des Katalysators und den sonstigen Arbeitsbedingungen in der hydrierenden Spaltanlage abhängt. Diese weiteren Produkte werden für eine beliebige Verwendung über Leitung 37 entnommen, sie können aber auch in nicht dargestellter Weise einzeln abgezogen werden. Üblicherweise werden ausserdem noch weitere Fraktionen als weniger gewünschtes Produkt erhalten, beispielsweise hochsiedende Substanzen. Diese Fraktionen werden über Leitung 38 für die weitere Verwendung entnommen, beispielsweise als Heizöl, das unter Um-

909831/1187

ständen in dem Verfahren selbst eingesetzt werden kann. Zu diesen weniger erwünschten Fraktionen gehört auch ein relativ schweres Öl, welches getrennt über Leitung 39 abgezogen und gewünschtenfalls in nicht dargestellter Weise in die Anlage für die hydrierende Spaltung eingespeist werden kann. Dieses relativ schwere Öl kann auch für eine weitere Verwendung über Leitung 40 entnommen werden, beispielsweise für eine getrennte Teilverbrennung zwecks Herstellung von zusätzlichem Wasserstoff. Besonders zweckmässig wird jedoch ein solches Öl über Leitung 7 in die Anlage 9 für die Teilverbrennung zurückgeführt, und zwar vorzugsweise zusammen in Mischung mit den asphaltischen Verbindungen, welche auf diese Weise verdünnt werden.

Beispiel 1

Von einem bei der Destillation bei Atmosphärendruck eines Venezolanischen Rohöles anfallenden Rückstand werden pro Tag 1000 t bei unteratmosphärischem Druck flashdestilliert, wodurch man 467 t pro Tag eines Destillates und 533 t pro Tag eines Rückstandsöles erhält, von welchem 188 t pro Tag für die Verwendung als Heizöl abgezogen und 345 t pro Tag mittels im Gegenstrom geführten Propans entasphaltiert werden. Auf diese Weise werden 108 t pro Tag Asphalt erhalten, von denen 42 t pro Tag für die weitere Verwendung als Mischkomponente für Bitumen abgezogen werden, während die restlichen 66 t pro Tag einer Teilverbrennungsanlage zugeführt werden. Nach Reinigung des bei der Teilverbrennung enthaltenen Gasstromes werden 13,2 t pro Tag Wasserstoff erhalten, von denen im vorliegenden Fall 9,5 t /Tag

909831/1197

für die hydrierende Raffinierung und Spaltung des in der Propan-
entasphaltierungsstufe anfallenden entasphaltierten Öls in einer
Menge von 237 t pro Tag eingesetzt werden. Die restlichen 3,7 t
pro Tag Wasserstoff werden im vorliegenden Fall für die Raffi-
nierung der vorstehend erwähnten 467 t Destillat eingesetzt.
Aus der hydrierenden Spaltanlage werden 5 t pro Tag leichte
Gase und 20 t pro Tag eines hochsiedenden Materials erhalten,
welches als Brennstoff für das Verfahren eingesetzt wird. Aus-
serdem werden 31 t pro Tag C_3/C_4 -Kohlenwasserstoffe gewonnen,
welche sich für die Verwendung als Flüssiggas eignen, und wei-
terhin fallen 190 t pro Tag Benzin an.

Aus dem vorstehend gesagten ergibt sich, dass aus den einge-
setzten 345 t pro Tag Rückstandsöl, welche der Entasphaltierungs-
behandlung zugeführt werden, neben 42 t pro Tag Asphalt noch
221 t pro Tag wertvoller leichter Kohlenwasserstoffprodukte er-
halten werden, das sind etwa 62 Gew.% des eingesetzten Rück-
standsöls, während ausserdem 13,2 t pro Tag Wasserstoff gewon-
nen werden, von denen ein Teil dazu dient, die Qualität der
467 t pro Tag Destillat ganz wesentlich zu verbessern, welche
gleichfalls bei der unter verringertem Druck durchgeführten
Destillation erhalten werden. Als weitere Produkte werden aus
dem Rückstandsöl der Wasserstoff gewonnen, welcher für die hy-
drierende Spaltung und die vorhergehende Raffinierung einge-
setzt wird, und ausserdem noch einige Nebenprodukte, welche als
Brennstoffe Verwendung finden können. Aus dem vorher gesagten
wird der ausserordentlich hohe Wirkungsgrad dieser Ausführungs-
form des erfindungsgemässen Verfahrens ersichtlich, wonach ei-

909831/1197

nerseits alle hergestellten Produkte wertvolle Substanzen darstellen und andererseits für die Herstellung derselben nur wesentlich weniger von aussen zugeführte Materialien benötigt werden, als bei der bisher bekannten Arbeitsweise.

Beispiel 2

1000 t pro Tag eines Rückstandes, welcher beim milden thermischen Spalten, dem sogenannten Viskositätsbrechen, eines schweren venezolanischen Öles erhalten wird, werden mittels Pentan entasphaltiert, wobei für die Abtrennung der asphaltischen Verbindungen zwei Sätze von in Serie geschalteten Hydrocyclonen verwendet werden. In diesem Fall werden als asphaltische Verbindungen Asphaltene und ein entasphalтиertes Öl erhalten. Insgesamt fallen 150 t pro Tag Asphaltene und 850 t pro Tag entasphalтиertes Öl an. Die Gesamtmenge der Asphaltene wird mit 80 t pro Tag eines nachstehend noch beschriebenen Verdünnungsmittels einer Teilverbrennung unterworfen. Bei der Reinigung des gasförmigen Produktstromes wird eine bestimmte Menge Russ abgetrennt, aus dem etwa 0,5 t pro Tag Vanadium gewonnen werden können und ausserdem werden aus dem abgetrennten Schwefelwasserstoff etwa 8 t pro Tag Schwefel gewonnen. Auf diese Weise erhält man 34 t pro Tag eines praktisch reinen Wasserstoffes, sowie 45 t pro Tag eines Gases, welches im wesentlichen aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff besteht und im vorliegenden Fall als Brennstoff eingesetzt wird. Selbstverständlich könnte das zuletzt genannte Gas aber auch zu reinem Wasserstoff aufgearbeitet werden, falls das notwendig sein sollte. Der auf diese

909831/1197

Weise erzeugte Wasserstoff wird für die hydrierende Raffinierung und anschliessende Spaltung der vorstehend erwähnten 850 t pro Tag entasphaltiertes Öl eingesetzt. Aus der hydrierenden Spaltanlage werden ausser 30 t pro Tag an leichten Gasen und etwas schwerem Material, welches sich als Brennstoff eignet, noch 91 t pro Tag C_3/C_4 -Kohlenwasserstoffe erhalten, welche sich als Flüssiggas eignen, ferner fallen 683 t pro Tag Benzin und 80 t pro Tag des vorstehend erwähnten Verdünnungsmittels an, welches aus einem schweren Kohlenwasserstofföl besteht, das im vorliegenden Fall oberhalb etwa 350 °C siedet. Aus den eingesetzten 1000 t pro Tag Rückstandsöl, welche in die Entasphaltierungsanlage eingespeist werden, erhält man also 774 t pro Tag an hochwertigen leichten Kohlenwasserstoffprodukten, was etwa 77 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Rückstandsöl, entspricht. Ebenso wird eine bestimmte Wasserstoffmenge in Form eines Brenngases erhalten, welches jedoch auch für andere Verwendungszwecke eingesetzt werden könnte. Der Rest der aus dem Rückstandsöl gebildeten Produkte besteht aus Wasserstoff, welcher für die Raffinierung und Spaltung verwendet wird, sowie aus einiger Nebenprodukten, welche sich als Brennstoff eignen oder für die Gewinnung von wertvollen anorganischen Produkten aufgearbeitet werden können. Auch diese Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens weist die in Beispiel 1 erläuterten Vorteile auf, wobei die Ausbeute an leichten Kohlenwasserstoffprodukten, bezogen auf das eingesetzte Rückstandsöl, sogar noch etwas grösser ist.

Patentansprüche :

909831/1197

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Rückstandsölen, dadurch gekennzeichnet, dass das Rückstandsöl in an sich bekannter Weise durch Behandeln mit einem Lösungsmittel in asphaltische Verbindungen und ein entasphaltiertes Öl aufgetrennt wird, dass das entasphaltierte Öl hydrierend gespalten und die asphaltischen Verbindungen mit einem sauerstoffhaltigen Gas einer Teilverbrennung unterworfen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die hydrierende Spaltung der bei der Teilverbrennung erzeugte Wasserstoff eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein bei der hydrierenden Spaltung erhaltenes, höher als Benzin siedendes Kohlenwasserstofföl gleichfalls einer Teilverbrennung mit einem sauerstoffhaltigen Gas unterworfen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das höher als Benzin siedende Kohlenwasserstofföl vor der Teilverbrennung mit den bei der Entasphaltierung des Rückstandsöls abgetrennten asphaltischen Verbindungen vermischt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Teilverbrennung erzeugte Wasserstoff für die hy-

drierende Raffinierung des für die hydrierende Spaltung bestimmten entasphaltierten Öls eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Teilverbrennung erzeugte Wasserstoff für die hydrierende Behandlung mindestens einer Destillatfraktion und/oder eines entasphaltierten Materials eingesetzt wird, die bei der Herstellung des Rückstandsöls anfallen.
7. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Entasphaltierungsbehandlung mit mindestens einem niedrig siedenden Paraffin mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen, insbesondere mit Pentan, durchgeführt wird.

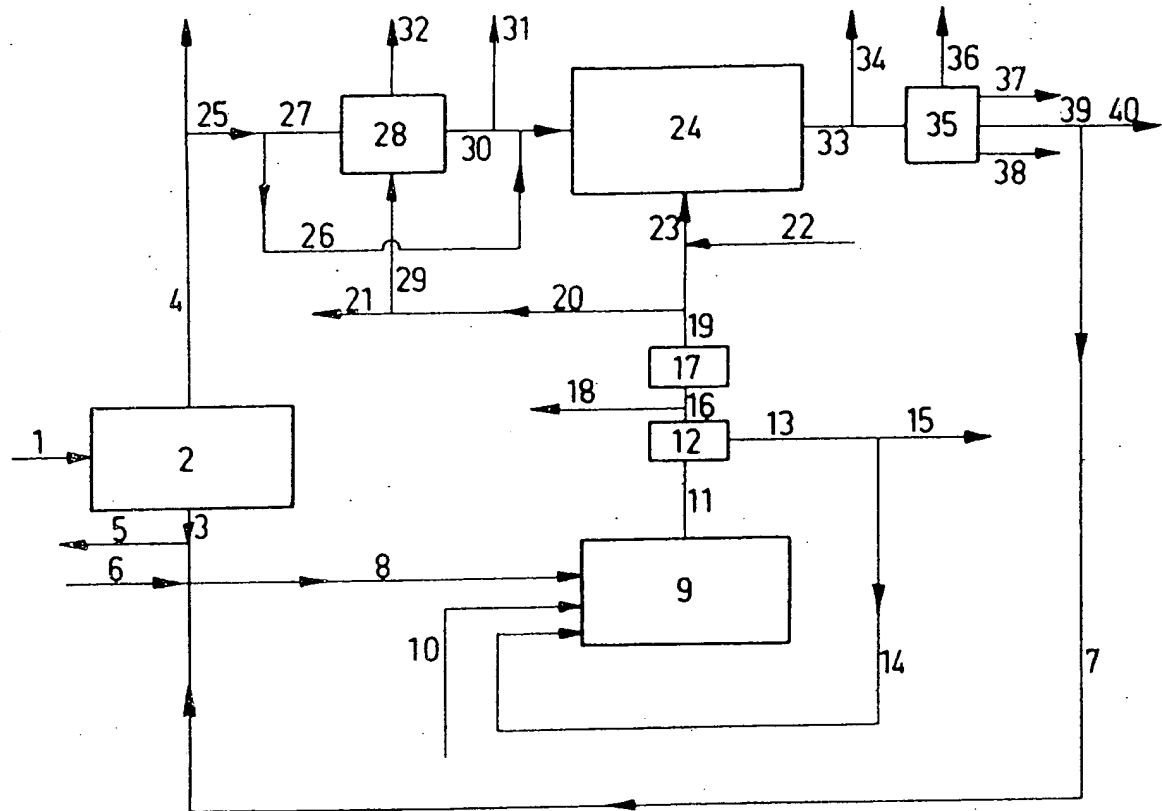
20
Leerseite

1816828

.21.

23b 1-04 18 16 828

O.T: 31.7.1969



909831/1197